



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

새로운 소결조제로서의 알칼리 토금속 탄산염의
소량첨가에 의한 MgAl_2O_4 의 치밀화 거동

Densification behavior of MgAl_2O_4 with small addition of
alkaline earth metal carbonates as a new sintering aid

2017년 8월

서울대학교 대학원

재료공학부

이 영 환

새로운 소결조제로서의 알칼리 토금속 탄산염의
소량첨가에 의한 MgAl_2O_4 의 치밀화 거동

Densification behavior of MgAl_2O_4 with small addition of
alkaline earth metal carbonates as a new sintering aid

지도교수 강 신 후

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2017년 7월

서울대학교 대학원
재료공학부
이 영 환

이영환의 공학석사 학위논문을 인준함
2017년 6월

위 원 장 _____ 박 찬 (인)

부위원장 _____ 홍 성 현 (인)

위 원 _____ 강 신 후 (인)

초 록

Magnesium aluminate spinel, (MgAl_2O_4 , MAS) 내에 0.5mol%의 알칼리 토금속 산화물 및 탄산염을 소결조제로 첨가하여 소결성을 증진시키는 실험을 진행하였다. 산화물을 소결조제로 첨가하였을 시 MAS의 수축율이 고온에서 급격히 높아졌고, 미세조직의 결정립에서 부분적으로 비정상입성장이 일어난 것으로 보아 MAS와 산화물이 고온에서 공정반응을 하여 부분적으로 액상을 형성한 뒤 급격한 치밀화가 이뤄졌을 것이라 판단된다. 탄산염을 첨가한 MAS 역시 소결과정 중에 열분해를 거친 후 고온에서 산화물의 형태로 내부에 존재하게 되며 더욱 높은 온도에서 MAS와 공정반응을 일으키는 것으로 보였다. 이렇듯 지연된 공정반응은 더욱 높은 온도에서 액상을 형성하게 만들었고 이로 인해 얻어진 높은 유동성이 탄산염을 소결조제로 사용하였을 때 상대적으로 소결밀도가 더욱 높게 나타난 원인이 되었을 것이라 판단된다. 또한, 1550℃에서 1시간 유지하는 조건으로 1차 소결을 마친 뒤 소결체를 200MPa의 압력으로 1650℃에서 4시간 유지하는 조건을 가진 HIP으로 2차소결을 하여 투과도를 비교해보았다. CaO와 CaCO_3 를 소결조제로 사용하였을 경우 가시광선에서 낮은 투과도를 보였던 것에 반해 SrO와 SrCO_3 를 소결조제로 사용하였을 때 MAS는 가시광선에서 높은 투과도를 보였다. 본 실험을 통한 연구에서는 Sr에 비해 Ca가 MAS 내에 존재할 때 더욱 큰 비정상입성장을 보였으므로 주변 결정립과의 현저한 크기차이로 인해 Ca를 첨가한 MAS의 투과도가 낮게 나왔다고 판단되었다.

주요어 : Transparent Ceramic, MgAl_2O_4 , Sintering Aid, Liquid Phase Sintering, Abnormal Grain Growth, Densification

학 번 : 2015-20853

목 차

제 1 장 서론	1
제 1 절 연구의 배경	1
제 2 장 실험과정	5
제 1 절 원료분말 선정 및 실험과정	5
제 3 장 결과 및 토의	6
제 1 절 Effective concentration of oxide additives	6
제 2 절 Microstructure analysis of MAS with oxide additives	6
제 3 절 Dilatometry analysis of MAS with oxide additives	7
제 4 절 A doping element in MAS	7
제 5 절 Secondary phase in MAS	8
제 6 절 Phase diagram of diverse aluminate compounds	8
제 7 절 Density of MAS with carbonate additives	9
제 8 절 TGA results of MAS powders with carbonate additives	9
제 9 절 Thermal decomposition of carbonates	9
제 10 절 Microstructure analysis of MAS with carbonate additives	10
제 11 절 Dilatometry analysis of MAS with carbonate additives....	11
제 12 절 Kinetics of thermal decomposition	11
제 13 절 Hot isostatic pressing	12
제 14 절 Microstructure analysis of MAS with different sintering additives after HIP	12
제 4 장 결론	14
참고문헌	52
Abstract	53
감사의 글	54

표 목차

[표 1] Physical properties of ceramic materials	15
[표 2] Calculated lattice parameter of sintered MAS from XRD results using scherrer equation.....	16
[표 3] Calculated radius ratio between cation-anion	17
[표 4] ICP results for the MAS with different sintering additives	18

그림 목차

[그림 1] Transmittance spectra of ceramic materials	19
[그림 2] Typical transmission spectrum for transparent polycrystalline spinel.....	20
[그림 3] Unit cell of spinel depicting symmetry of octahedral and tetrahedral interstices and perspective of the close-packed structure	21
[그림 4] Phase diagram of $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	22
[그림 5] Light transmission through a polycrystalline spinel compact.....	23
[그림 6] Experimental procedure of MAS with addition of sintering additives	24
[그림 7] Density of MAS with different concentration of sintering additives at 1500°C for 1h (a) CaO, (b) SrO	25
[그림 8] Density of MAS with 0.5mol% addition of oxide additives at different temperature for 1h (a) CaO, (b) SrO	26
[그림 9] FE-SEM images of MAS with 0.5mol% addition of oxide additives from 1450°C to 1550°C by 50°C	27
[그림 10] Linear shrinkage of pure MAS and MAS with 0.5mol% addition of oxide additives (a) Ca, (b) Sr.....	28
[그림 11] Lineare shrinkage rate of pure MAS and MAS with 0.5mol% addition of oxide additives (a) Ca, (b) Sr.....	29
[그림 12] XRD patterns of MAS with 0.5mol% addition of oxide additives sintered at 1550°C for 1h	30
[그림 13] Gibbs formation energy of calcium aluminates	31
[그림 14] Gibbs formation energy of strontium aluminate....	32
[그림 15] XRD patterns of MAS with 30mol% addition of CaO sintered at 1550°C for 1h.....	33
[그림 16] XRD patterns of MAS with 30mol% addition of SrO sintered at 1550°C for 1h.....	34
[그림 17] Phase diagram of $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	35
[그림 18] Phase diagram of $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	36
[그림 19] Density of MAS with 0.5mol% addition of diverse sintering additives at different temperature for 1h (a) Ca, (b) Sr	37
[그림 20] TGA results for MAS powder with carbonate additives.....	38
[그림 21] Typical TG traces for the dynamic decompositions of	

CaCO ₃ , SrCO ₃ and BaCO ₃ to their oxides	39
[그림 22] XRD patterns of alkaline earth metal carbonates after heat treatment (a) CaCO ₃ , (b) SrCO ₃	40
[그림 23] FE-SEM images of (a) CaCO ₃ , (b) CaO and (c) D-CaCO ₃	41
[그림 24] FE-SEM images of (a) SrCO ₃ , (b) SrO and (c) D-SrCO ₃	42
[그림 25] FE-SEM images of MAS with 0.5mol% addition of carbonate additives from 1450℃ to 1550℃ by 50℃	43
[그림 26] Linear shrinkage of pure MAS and MAS with 0.5mol% addition of oxide and carbonate additives (a) Ca, (b) Sr	44
[그림 27] Linear shrinkage rate of pure MAS and MAS with 0.5mol% addition of oxide and carbonate additives (a) Ca, (b) Sr	45
[그림 28] Density of Ca additives with different holding time (a) 1h, (b) 10min.....	46
[그림 29] Density of Sr additives with different holding time (a) 1h, (b) 10min.....	47
[그림 30] Optical images of sintered MAS with different sintering additives after HIP (a) CaO, (b) CaCO ₃ , (c) SrO, (d) SrCO ₃	48
[그림 31] Transmittance of MAS with 0.5mol% addition of different sintering additives at visible wavelength.....	49
[그림 32] FE-SEM images of MAS with 0.5mol% addition of different sintering additives after HIP (a) CaO, (b) CaCO ₃ , (c) SrO, (d) SrCO ₃	50
[그림 33] Schematic of densification behavior of (a) pure MAS, (b) MAS with oxide additives, (c) MAS with carbonate additives.....	51

제 1 장 서 론

제 1 절 연구의 배경

세라믹이란 광물에 열을 가해 만든 비금속 무기재료로써 다양한 물리적, 화학적 처리 및 고온에서의 열처리과정을 통해 우수한 내열성과 내마모성, 그리고 높은 경도를 얻을 수 있다. 현대에서는 이러한 특성을 갖고 있는 세라믹에 다양한 특성을 부여해 휴대폰 및 디스플레이 등에 사용되는 전자세라믹과 자동차 및 기계 우주항공에 사용되는 엔지니어링 세라믹 등의 첨단세라믹으로도 활발한 연구가 진행되고 있는 중이다. 그 중 투명세라믹은 엔지니어링 세라믹스 중 하나로 뛰어난 내열성 및 내마모성과 더불어 가시광선 영역대에서의 높은 투광성을 부여한 세라믹으로써 주로 군수산업에서 투명 방탄 유리 및 적외선 센서 윈도우의 대체재로 연구가 되고 있고 최근 들어서는 민수분야에서 레이저 발진 장치 등의 고가장비의 핵심소재로 연구되고 있다.^[1, 2]

대표적인 투명세라믹으로는 Al_2O_3 , Y_2O_3 , YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), AlON ($Al_{23}O_{27}N_5$), $MgAl_2O_4$ 와 같은 물질들이 존재하며 이들의 장단점을 [표 1]에서 표시했으며 각각의 투과도는 [그림 1]과 [그림 2]에서 나타내었다. 우선, Al_2O_3 (Sapphire)의 경우 투명세라믹 물질 중 가장 우수한 기계적 특성과 내화 특성, 그리고 극한 환경속에서도 좋은 화학적 안정성을 가지고 있으며 이를 응용하여 현재 많은 산업분야에서 쓰이고 있다. 하지만 Al_2O_3 자체의 HCP 구조로 인한 복굴절 현상이 빛의 산란을 일으키며 UV와 IR 영역에서 상대적으로 낮은 투과율을 보이는 단점이 있다. Y_2O_3 은 입방정계 구조를 가지며 높은 투과율과 부식저항성, 열적 안정성으로 인해 단열창문과 같은 분야에서 쓰이고 있으며 최근에는 펄스용 레짐과 같은 곳에서도 사용되며 그 적용분야를 넓히고 있다. 하지만 다른 세라믹들에 비해 상대적으로 낮은 기계적 특성이 현재 Y_2O_3 의 극복되어야 할 과제로 남아있다. YAG의 경우, 입방정계 구조를 가지며 Yb^{3+} 을 포함하여 Eu^{3+} , Nd^{3+} 등과 같은 희토류 원소들을 첨가한 레이저 물질로 많이 쓰이고 있다. 또한, 높은 투과율과 좋은 기계적 특성으로 인해 차세대 투명방탄소재로 가장 기대되고 있는 물질 중에 하나이다. 하지만 치밀화를 얻기 위해서 $1700^{\circ}C$ 이상의 온도에서 소결이 이루어져야한다는 단점이 존재한다. AlON 역시 높은

온도에서 보이는 좋은 산화거동성과 열적 안정성, 그리고 높은 투과성으로 인해 차세대 투명방탄소재를 포함하여 항공기, 미사일, 레이저 소재 등의 용도로 다양한 연구가 진행되고 있다. 하지만 Al_2O_3 와 마찬가지로 복굴절현상으로 인한 빛의 산란으로 다른 투명세라믹에 비해 IR영역, 혹은 가시광선 영역대에서 상대적으로 낮은 투과율을 보이는 단점이 존재하며 높은 소결온도와 N_2 분위기에서 소결을 진행해야하는 등의 까다로운 조건들이 극복해야 할 과제로 남아있다.^[3, 4]

MgAl_2O_4 (이하 MAS)는 MgO 와 Al_2O_3 가 1:1의 화학양론을 가질 때 만들어지는 중간생성물로 [그림 3]과 같이 면심입방정계 구조를 가지며 O가 위치하고 8면체 자리에 Al이 1/2 들어가며 4면체 자리에 Mg가 1/8 들어간다. MAS의 상태도는 [그림 4]와 같으며 고온으로 올라갈수록 넓은 용해도를 갖고 물비가 절대적으로 맞지 않아도 상이 형성되어 상대적으로 제조하기 쉬운 장점이 있으며 ($\text{MgO}: x \text{ Al}_2\text{O}_3$, $0.6 \leq x \leq 9.1$) 좋은 부식저항성과 기계적 특성, 그리고 가시광선 및 IR 영역대에서의 높은 투과율로 인해 투명 방탄소재, 그리고 IR 레이저 센서 등의 분야에서의 연구가 활발히 진행되고 있다.^[5]

본 논문에서는 투명세라믹들 중 하나인 MAS의 소결과정과 치밀화 거동을 살펴보았으며 차세대 투명세라믹으로서의 가능성을 평가하고자 하였다.

투명세라믹 소재의 광학적 특성을 향상시키기 위해서는 투과율에 영향을 끼치는 요소들에 대해 자세히 알 필요가 있다. 물질의 투과율은 크게 세가지로 분류될 수 있으며 이는 [그림 5]와 같이 각각 물질의 반사 (R), 산란 (S), 흡수 (A)로 표현된다. 즉, 초기 입사 투과율 (I_0)은 빛의 반사, 산란, 흡수에 크게 의존하며 간단한 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$I_0 = I_T + R + S + A = 1$$

물질의 반사 (R)와 흡수 (A)의 경우 물질 고유의 특성에 기인하며 외부 변수의 조절로 제어하는 것이 상당히 어려우므로 I_T (후기 투과율)을 높이려면 결국 산란 (S) 인자를 감소시켜야 투과성이 증가할 수 있는 것을 알 수 있다. 물질의 산란 (S)은 물질의 두께에 의존하고 상의 다름에 영향을 많이 받는다. 예를 들어 잔류기공, 석출물, 불순물,

결정립계, 복굴절 등과 같이 물질과 다른 상에 의해 빛의 투과율이 저하된다. 특히 물질의 순도가 높은 경우 잔류기공에 의해 산란도가 결정되는 경우가 많기 때문에 물질의 치밀화에 관한 연구가 절실히 필요하다. [5]

앞서 언급했던 투명세라믹물질은 100%의 치밀화를 얻지 못하면 높은 투과율을 얻기 힘들다. 따라서 치밀화를 반드시 이루는 것이 중요하며 이를 위해서 다양한 소결방법이 연구되었다. 특히 MAS와 같이 높은 투과율을 요구하는 투명세라믹들은 통상적으로 진행되는 상압소결 방법으로는 얻기 어려우며 HP (Hot Press), AS/HIP (Hot Isostatic Pressing), 혹은 SPS (Spark Plasma Sintering) 방법과 같이 압력을 가한 소결을 통해 광학적 특성을 얻는 연구가 많이 진행되고 있다. 대표적으로 가장 많이 사용되고 있는 AS/HIP 방법은 1차적으로 상압소결을 가한 뒤 2차적으로 HIP을 진행하는 방법으로, 1차소결 때 약 95%이상의 상대밀도를 얻은 뒤 2차소결로 HIP을 이용하여 100%의 치밀화를 얻는 방법이다. 이러한 2단계 소결방법을 이용하면 이론밀도에 근접하는 밀도값을 얻을 수 있으며 일축가압을 하는 HP와는 다르게 전방위에서 압력이 가해지므로 균일한 기계적 특성 혹은 광학적 특성을 기대할 수 있다. [6] HP는 성형체를 일축가압하면서 가열 소결하는 방법으로 AS/HIP 방법처럼 소결을 2단계로 나누는 것이 아니라 소결도중 압력을 가할 수 있는 방법이다. 따라서 AS/HIP 법보다 공정이 더욱 단순하지만 일축에서 가하는 압력으로 인해 성형체의 형상이나 치수가 제한적으로 만들어진다. [7] 마지막으로 SPS의 경우 방전 플라즈마 소결법으로 입자간의 틈새에 저전압으로 펄스상의 대전류를 투입하고, 불꽃방전현상에 의하여 순간적으로 발생하는 방전 플라즈마의 높은 에너지를 이용하여 소결하는 방법으로 소결시간이 상대적으로 짧고 낮은 온도에서 치밀화가 완료되어 결정립 크기를 줄일 수 있는 장점이 있다. [8]

이번 연구에서는 종래에 사용하던 AS/HIP 법을 사용하여 MAS의 소결거동과 치밀화거동을 알아보고자 하였다.

앞서 서술한 소결방법 이외에도 치밀화를 이루기 위한 방법들 중 다양한 소결조제들을 이용해서 치밀화를 이루려는 연구가 보고된 바가 있다. 소결조제를 첨가하게 되면 기존보다 훨씬 낮은 온도에서 소결이 이루어져 경제적이며 작은 첨가량에도 큰 효과를 주어 효율적으로

치밀화를 이룰 수 있다. 따라서 MAS를 소결할 경우 LiF를 포함하여 CaO, B₂O₃^[9-11]등과 같은 소결조제들이 많이 쓰였으며 이들의 치밀화거동에 대한 논문이 다수 보고되었다.

MAS에 가장 효과적인 소결조제의 예로는 LiF를 들 수 있는데, Patterson et al.가 그 효과를 보고한 이후 많은 과학자들이 소결원리에 대해 활발히 연구하기 시작하였다. 지금까지 그 역할이 정확히 밝혀지진 않았지만 학계에서는 LiF를 첨가한 MAS는 밀도가 올라가고, 또 소결체 내에서 LiF의 잔여물이 검출되지 않는 점으로 미루어 보아 LiF의 낮은 녹는점 (845℃)에 의해 소결과정 중 액상이 만들어져 치밀화가 유도되었고 LiF는 중간반응을 거치다 고온에서 증발하여 MAS의 소결성을 증진시켰다고 여겨진다.^[9]

LiF와 더불어 또한 많이 쓰여진 소결조제로 CaO가 있는데 Bratton이 처음 그 효과를 발견하였고 1850℃의 온도에서 진공, 상압소결을 진행하였을 때 반투명한 소결체를 얻을 수 있었다고 보고하였다. 또한, CaO의 첨가로 인해 MAS는 1400℃에서부터 급격한 수축율을 보였으며 그에 대한 이유로 MAS와 CaO의 상태도를 참고했을 때, 액상이 얻어질 것이라 예상되는 1400℃이상의 온도에서 공정반응이 일어나 치밀화가 유도되었을 것이라고 보고하였다.^[10]

이번 연구에서는 MAS에 CaO를 포함하여 SrO를 첨가한 뒤의 소결특성을 알아보려고 하였고 더 나아가 CaCO₃, SrCO₃를 소결조제로 첨가하였을 시의 치밀화 거동도 평가하고자 하였다.

제 2 장 실험과정

제 1 절 원료분말 선정 및 실험과정

원료분말로는 상용분말을 사용하였으며 각각, MAS (S30CR Baikowski, $\geq 99.9\%$, France), CaO (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$, USA), SrO (Alfa Aesar, $\geq 95\%$, USA), CaCO_3 (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$, USA), SrCO_3 (Sigma Aldrich, $\geq 99\%$, USA) 이다. [그림 6]을 보면 알 수 있듯이 MAS에 첨가한 MO, MCO_3 (M = Ca, Sr)의 비율은 각각 30, 5, 0.5 mol%로 정하였고 산화물은 에탄올에, 탄산염은 증류수에 넣어 약 2시간가량 교반시켜주었다.

MO를 첨가한 분말과 MCO_3 를 첨가한 분말을 각각 오븐과 Freeze Dryer에 넣어 24시간 건조시킨 뒤 196MPa, 10분을 유지하는 조건으로 냉간 등방압 가압시켰다. (C.I.P process controller, Ilshin autoclave, South Korea) 이렇게 만들어진 성형체들을 각각 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 1450, 1500, 1550°C 에서 1시간을 유지하며 상압소결을 하였다. (Lenton 1700 heating chamber, Lenton, UK) 소결체들은 또한, 상압소결 이후 2차적으로 1650°C 에서 4시간을 유지하는 열간 등방압 소결과정을 거쳤다.

모든 분말 및 소결체의 회절패턴은 $\text{CuK}\alpha$ 단파장 (0.15406nm)을 이용하여 XRD (XRD, Rigaku, Japan) 장비로 측정하였다. TGA 결과는 Ar 분위기에서 승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 1550°C 에서 1시간을 유지하는 조건으로 TGA (TGA/DSC 3+, METTLER, Switzerland) 장비를 이용하여 측정하였으며 Dilatometry 결과 역시 Dilatometer (DIL 402, NETZSCH, Germany) 장비를 이용하여 Ar 분위기에서 승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 1550°C 에서 1시간을 유지하는 조건으로 측정하였다. 측정된 밀도는 모두 아르키메데스 방법을 이용하여 측정하였으며 미세조직은 FE-SEM (Merlin Compact, Carl Zeiss, Germany) 장비를 이용하여 측정하였다. 투과율은 UV-VIS 기기를 이용하여 각각의 상대적인 투과율을 비교하였고 마지막으로 ICP 결과는 ICP (ICP, Perkin-Elmer, USA) 장비를 이용하여 측정하였다.

제 3 장 결과 및 토의

제 1 절 Effective concentration of oxide additives

소결조제의 특성을 평가하기 위하여 산화물의 첨가량을 달리하여 성형체를 만든 뒤 승온속도 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 1500°C 에서 1시간 유지하는 조건으로 소결을 하여 상대밀도를 측정하였다. [그림 7]은 순수한 MAS와 MAS에 CaO, SrO를 각각 첨가하였을 때의 상대밀도 변화를 나타내었다. CaO와 SrO를 각각 0.5mol% 첨가하였을 때 MAS의 밀도가 가장 큰 것으로 보아 소결조제들의 영향은 극소량일 때 가장 효과적으로 나타났으며 첨가량을 늘리면 밀도가 오히려 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 2차상의 생성으로 인한 것으로 판단되며 후에 자세히 기술할 것이다. 위 실험을 통해 소결조제들의 첨가량은 0.5mol%가 적절하다고 판단하였고 따라서 첨가량을 0.5mol%으로 고정하여 다른 조건들을 달리하며 소결성을 평가해야한다고 판단되었다. 따라서, MAS에 CaO와 SrO를 각각 0.5mol% 첨가한 뒤 온도를 달리하며 소결을 진행하였으며 [그림 8]을 보면 알 수 있듯이 소결조제를 0.5mol% 첨가하였을 때 모든 온도대에서 향상된 밀도값을 보여주는 것을 알 수 있다.

제 2 절 Microstructure analysis of MAS with oxide additives

소결조제가 MAS의 치밀화에 미치는 영향을 더욱 자세히 알기 위해 MAS에 0.5mol%의 소결조제를 첨가한 성형체들을 각 온도별로 소결한 뒤 그 파단면을 찍어 [그림 9]에 나타내었다. 미세구조를 확인해보면 순수한 MAS의 경우 결정립크기가 상대적으로 작았으며 결정립들이 균일하게 분포해 있다는 것을 알 수 있었다. 하지만 그에 비해 소결조제를 첨가해준 소결체들은 1500°C 가 넘어가면서부터 부분적으로 비정상입성장이 일어나는 것을 볼 수 있었다. 특히 CaO를 첨가한 소결체는 1500°C 에서부터 비정상입정상을 보였고 SrO를 첨가한 소결체들은 1550°C 에서 소결한 소결체에서 비정상입성장이 관찰되었다. 이러한 비정상입성장은 소결조제의 영향에 의해 생겨난 것으로 판단되었다.

제 3 절 Dilatometry analysis of MAS with oxide additives

비정상입성장의 원인을 알아보기 위해 각각의 성형체들을 Ar 분위기에서 승온속도 5°C/min으로 1550°C에서 1시간을 유지하는 조건으로 Dilatometry 실험을 해보았다. [그림 10]과 [그림 11]을 보면 알겠지만 소결조제를 0.5mol% 첨가한 성형체들과 순수한 MAS 성형체들의 수축도와 수축율이 온도가 높아짐에 따라 큰 차이가 나는 것을 알 수 있었다. 순수한 MAS 성형체들은 소결조제를 첨가한 성형체에 비해 수축도와 수축율 모두 저온에서 빨리 일어나는 것을 알 수 있는데 고온으로 올라가면서 이러한 현상들이 역전하는 것을 알 수 있었다. 특히 소결조제를 첨가한 성형체들의 경우 CaO, SrO 모두 1400°C에서 가장 큰 수축율을 보였으며 앞서 보였던 비정상입성장이 가파른 수축율이 보였던 구간에서 일어났을 것이라 추측되었다. 즉, 비정상 입성장은 가파른 수축율을 보이던 1400°C 근처에서 일어났을 것이며 이는 첨가한 소결조제가 MAS와 반응을 하였기 때문에 생성된 것으로 판단되었다.^[12, 13]

제 4 절 A doping element in MAS

첨가해준 소결조제가 소결체 내에 어떻게 반응하였고 존재할 지 알아보기 위해 간단한 계산을 통해 예측해보았다. 산소음이온의 radii와 알칼리토금속 양이온의 radii의 radius ratio를 비교했을 때의 결과를 [표 2]에 나타내었는데 계산한 결과에 따르면 Ca^{2+} 와 Sr^{2+} 는 이온의 크기가 너무 커서 MAS의 사면체 자리 혹은 팔면체 자리에 침입형으로 들어가기 힘든 것을 알 수 있었다.

이를 확인하기 위해 XRD 장비를 이용하여 MAS에 소결조제를 0.5mol% 첨가한 소결체의 회절패턴을 얻었으며 XRD 결과값을 보정할 수 있게 reference 값으로 Si 분말을 넣어서 [그림 12]에 표시하였다. 회절패턴에 의하면 MAS의 peak외에는 다른 peak가 잘 보이지 않았는데 그 이유로는 첨가해준 소결조제의 양이 극소량이었어서 XRD 패턴으로는 소결조제의 존재를 구분짓기 힘든 것으로 생각되었다. 첨가한 소결조제가 XRD패턴에 의해 관찰되지 않았으므로 MAS의 구조 내에 침입형 혹은 치환형으로 들어갈 가능성도 있다고 판단되어 Sherrer equation을 이용하여 lattice parameter를 계산해 보았다.

[표 3]에서 보면 알 수 있듯이 소결조제를 첨가해준 MAS의 lattice parameter는 문헌에 보고된 MAS의 lattice parameter와 $\pm 0.05\%$ 정도 차이가 나는 것을 알 수 있었다. 앞서 보여주었던 Cation-Anion radius ratio와 lattice parameter값의 변화를 놓고 보았을 때 lattice parameter의 차이는 실험상의 오차로 생각되며 결국 소결조제는 침입형 혹은 치환형으로 존재할 것이라 생각하기는 힘들다고 판단하였다.

제 5 절 Secondary phase in MAS

앞서 언급하였듯이 첨가한 소결조제는 간단한 계산들에 의해 원자구조내에 들어가기에 어렵다고 판단되었고 MO와 MAS의 반응에 의해 결정립계에 2차상으로 존재할 것이라 생각하였다. 이를 확인하기 위해서 각 온도대별로 형성될 수 있는 2차상의 깃스자유에너지를 계산해보았고 이를 [그림 13]과 [그림 14]에 나타내었다. 그림을 보면 알 수 있듯이 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 경우 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 가 가장 낮은 깃스자유에너지를 보였고 $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 경우 SrAl_2O_4 가 음의 값을 보이므로 각 온도대별로 반응이 일어날 수 있음을 알 수 있었다.

열역학 계산식과 같은 2차상이 생기는지 알아보기 위해 30mol%의 소결조제를 첨가한 소결체의 XRD 회절패턴을 구하였다. [그림 15]와 [그림 16]에서 알 수 있듯이 소결조제를 첨가한 소결체들은 각각 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, SrAl_2O_4 의 peak가 나타났으며 이를 통해 간접적으로나마 첨가해준 소결조제들이 열역학 계산식과 비슷한 거동을 보인다는 것을 알 수 있었다.

제 6 절 Phase diagram of diverse aluminate compounds

소결조제와 MAS가 고온에서 반응하여 만들어지는 2차상이 왜 비정상입성장을 만들었는지 생각해보기 위해선 MO와 MAS의 상태도를 확인해볼 필요가 있다. 하지만 삼원계 상태도를 확인하기는 어려워 간접적으로나마 MO와 Al_2O_3 의 상태도를 확인해볼 필요가 있다고 판단되었다. [그림 17]에서 보는 바와 같이 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 상태도^[14]에 의하면 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 은 1415°C에서 공정반응을 보였고 [그림 18]에서 보는 바와 같이 $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 상태도^[15]에 의하면 SrAl_2O_4 는 1505°C에서 공정반응을 할 것으로 보였다. 따라서 MO와 MAS가 각각

고온에서 공정반응을 일으켜 액상을 만들었기 때문에 1500℃에서 비정상입성장을 보였고 Dilatometry 실험에서도 고온에서 큰 수축율값을 나타낸 것으로 판단되었다.

제 7 절 Density of MAS with carbonate additives

소결조제로 산화물을 사용하였을 때의 MAS의 소결거동과 치밀화거동의 원인을 앞서 살펴보았고 이러한 효과를 더욱 극대화시키기 위해 알칼리토금속 탄산염을 소결조제로 사용하여 소결체를 만들었다. [그림 19]을 보면 알 수 있지만 탄산염을 소결조제로 사용하였을 시 CaCO_3 , SrCO_3 모두 1500℃에서 CaO , SrO 를 첨가한 소결체보다 높은 소결밀도를 얻는 것을 알 수 있었다.

제 8 절 TGA results of MAS powders with carbonate additives

탄산염을 소결조제로 사용했을 때 산화물보다 더욱 상대밀도가 높아진 이유를 찾기 위해서 탄산염을 0.5mol% 첨가한 원료 분말을 이용하여 TGA 실험을 진행하였다. [그림 20]을 보면 순수한 MAS 분말은 온도가 올라갈수록 무게감소가 온도에 반비례하며 계속적으로 일어나는 것을 알 수 있었다. 이에 비해 소결조제를 첨가한 원료분말은 온도가 올라가면서 선명한 무게감소를 일으키는 구간이 존재하는 것을 볼 수 있었다. CaCO_3 를 첨가한 MAS 분말은 약 650℃ 구간에서 무게감소가 현저하게 일어났고 SrCO_3 를 첨가한 MAS 분말은 약 800℃ 부근에서 무게감소가 현저하게 일어나는 것을 알 수 있었다. [그림 21]에 의하면 앞서 보였던 온도감소 구간들은 각각 CaCO_3 , SrCO_3 의 열분해가 일어나는 온도대^[16]였으며 무게감소가 현저하게 일어나는 이유 역시 탄산염의 열분해에 의해 일어난 것이라고 판단되었다. 다시 말해, 탄산염은 고온으로 올라가며 산화물로 바뀌게 되어 MO와 MAS가 공존하는 상태라고 보여졌다.

제 9 절 Thermal decomposition of carbonates

실제로 탄산염이 산화물로 열분해가 일어나는지에 대해 알아보기 위해 독립적인 열처리 실험을 진행하였다. 순수한 원료분말인 CaCO_3 를 상압분위기에서 승온속도 10℃/min, 1100℃에서 2시간 유지하는

조건으로 열처리를 가했을 경우의 XRD 패턴을 [그림 22]에서와 같이 구하였다. 그림을 보면 열처리를 가하고 난 뒤 모든 CaCO_3 가 CaO 로 바뀐 것을 알 수 있었다. SrCO_3 의 경우 CaCO_3 와 마찬가지로 조건으로 열처리를 가하면 Al_2O_3 도가니와 반응을 하여 순수한 SrO 를 얻기 힘들었고 Ar 분위기에서 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 1200°C 에서 2시간 유지하는 조건으로 열처리를 가했을 때 SrO 를 성공적으로 얻을 수 있었다. 이렇게 구한 산화물들의 미세조직과 표면적을 FE-SEM과 BET 장비를 이용하여 측정하였고 [그림 23]과 [그림 24]에 나타내었다. 그림을 보면 CaCO_3 와 SrCO_3 모두 안정상처럼 보였으며 높은 결정성을 가질 것이라 예상되었다. 하지만 열처리를 거치고 난 뒤인 D- CaCO_3 , D- SrCO_3 를 보았을 경우 CaCO_3 , SrCO_3 에 비해 내부에 많은 기공이 생긴 것을 알 수 있었다. BET 결과값을 보아도 수치상 열분해를 거친 산화물의 표면적이 많이 증가한 것을 알 수 있었는데 이는 탄산염 내부에 존재하는 C가 CO_2 로 산화하며 빠져나가면서 기공을 만들어 표면적이 증가한 것으로 생각된다.

제 10 절 Microstructure analysis of MAS with carbonate additives

CaCO_3 와 SrCO_3 를 소결조제로 첨가한 MAS를 1450°C 에서 1550°C 까지 50°C 별로 소결한 소결체의 미세조직을 FE-SEM을 통해 관찰해보았다. [그림 25]을 보면 알겠지만 탄산염 소결조제를 첨가한 MAS 역시 산화물 소결조제를 첨가한 MAS와 동일하게 파단면에서 비정상입성장이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 탄산염의 열분해로 인해 생성된 산화물이 앞서 서술한 방식처럼 MAS와 산화물의 공정반응에 의해 일어난 현상으로 여겨진다. 하지만 산화물을 소결조제로 사용하였을 때와 탄산염을 소결조제로 사용하였을 때의 가장 큰 차이점은 Ca, Sr 모두 탄산염을 사용하였을 때 50°C 낮은 온도에서 비정상입성장이 관찰되었다는 점이다. 이는 탄산염을 소결조제로 사용하였을 때 상대밀도가 산화물을 소결조제로 사용하였을 때보다 높았던 이유와 직접적으로 연관되어 있다고 여겨진다.

제 11 절 Dilatometry analysis of MAS with carbonate additives

탄산염의 소결조제가 산화물보다 소결성이 더 좋은 이유를 알아보기 위해서 dilatometer 실험을 진행하였다. [그림 26]과 [그림 27]에서 보면 알겠지만 Ca, Sr 모두 탄산염을 첨가한 MAS가 순수한 MAS 혹은 산화물을 첨가한 MAS보다 훨씬 더 높은 온도에서 나중에 수축하는 것을 볼 수 있다. 수축이 늦게 시작하는 이유는 MAS 내부에 있던 탄산염이 열분해를 하며 CO_2 를 배출하였기 때문으로 판단되며 이로 인해 수축이 가장 늦게 시작한 것으로 생각된다. 높은 수축율은 앞서 언급했듯이 MAS와 MO가 반응을 하게 되어 생긴 것으로 판단된다. 여기서 주목할 점은 탄산염을 첨가한 소결체가 수축이 늦게 일어나는만큼 1500°C 가 넘는 고온에서 반응이 일어난다는 점인데 이는 탄산염을 첨가한 MAS의 상대밀도가 산화물을 첨가한 MAS 혹은 순수한 MAS보다 높아진 이유가 될 수 있다고 판단되었다. 왜냐하면 대부분의 액상은 점성과 온도가 반비례관계를 가지므로 MAS와 MO의 반응에 의해 생성되는 액상이 고온에서 일어날수록 유동성이 좋아져 소결성이 증가할 수 있을 것이라 추측되었다.

제 12 절 Kinetics of thermal decomposition

CaCO_3 를 소결조제로 사용하였을 때 CaO 를 사용하였을 때보다 MAS의 상대밀도가 좋게 나오고 SrCO_3 을 사용하였을 때 SrO 보다 상대밀도가 조금 낮게 나오는 이유를 알아보기 위해 각각의 성형체의 소결유지시간을 달리해서 실험을 하였다. [그림 28]에서 보면 알겠지만 소결유지시간을 10분으로 줄였을 경우 1450°C 에서 CaCO_3 , SrCO_3 를 첨가한 MAS 모두 순수한 MAS보다 낮은 상대밀도를 보였지만 온도가 올라가면서 둘 다 순수한 MAS보다 높은 밀도를 보였다. 특히 Ca의 경우 1500°C 에서부터 상대밀도가 높아졌으나 Sr의 경우 1550°C 에서 순수한 MAS보다 높은 상대밀도를 보여주었다. 즉, 탄산염을 소결조제로 사용했을 때 고온에서는 MAS의 소결성을 증진시켜주며 치밀화에 도움을 주지만 소결유지시간이 적거나 저온에서 소결을 하게 되면 소결성 및 치밀화에 좋은 영향을 주지 못하게 된다. 이는 탄산염의 열분해가 충분히 일어나지 않았기 때문에 생기는 현상이라고 생각되며 상대밀도를 높이려면 탄산염의 열분해가 충분히 일어나도록 시간 및

온도를 적절하게 조절해줘야 할 필요가 있다는 것을 알 수 있다.

제 13 절 Hot isostatic pressing

순수한 MAS와 소결조제를 0.5mol% 첨가한 성형체를 상압분위기에서 승온속도 10°C/min, 1550°C에서 2시간을 유지하는 조건으로 1차소결을 한 후 Ar 분위기에서 200MPa의 압력을 가하며 승온속도 10°C/min, 1650°C에서 4시간 유지하며 HIP를 이용해 2차소결을 하였다. 먼저 소결체내에서 소결조제가 존재하는지 확인하기 위해 각 소결체를 분말형태로 분쇄 후 ICP 실험을 의뢰하였다. 그 결과 표에서 보는 바와 같이 각각의 소결체내에서 Ca와 Sr이 일정하게 존재하는 것으로 나타났다. 소결체의 표면을 연마한 후 투과도를 관찰하기 위해 각 소결체를 그림에서 보는바와 같이 사진을 찍었다. 또한, 가시광선에서의 구체적인 투과도를 확인하기 위해 UV-VIS 분광기를 이용하여 투과도를 측정하였다. 결과적으로 SrCO_3 를 소결조제로 사용한 소결체가 가장 투과도가 높았고 SrO , CaO , CaCO_3 순으로 투과도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 즉, Ca의 첨가보다 Sr의 첨가가 2차소결 후 투과도에 더 좋은 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

제 14 절 Microstructure analysis of MAS with different sintering additives after HIP

HIP과정을 거친 뒤 미세구조가 어떻게 변할지 알아보기 위해 FE-SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 그림을 보면 알 수 있듯이 모든 소결체는 HIP를 하기 전에 비해 잔류기공이 현저히 줄어들었으며 상대밀도 100%에 가깝게 치밀화가 완료된 것을 알 수 있었다. 따라서 높아진 투과도는 상대밀도의 증가로 인해 일어난 것임을 알 수 있었다. 문헌에 의하면 HIP를 사용하는 공정의 경우 초기소결단계에서 상대밀도 95%를 얻었을 때 가장 효과적으로 치밀화가 가능하다고 실험적으로 밝혔다. 초기소결단계에서 소결조제들을 사용하였던 MAS는 모두 상대밀도가 95%에 가까웠으므로 HIP의 영향이 효과적으로 작용했으리라 생각되었다. 하지만 Ca와 Sr의 소결조제를 사용하였을 때 가시광선에서의 투과도가 현저하게 차이나는 점은 더욱 깊은 고찰이 필요하다. 본 실험에서의 결과를 바탕으로 추측할 수 있는 점은 Ca를 사용하였던 소결체의 비정상입성장이 Sr을 사용하였을 때보다 더욱

크게 일어났으므로 Ca에서 보여준 현저한 결정립크기의 차이가
투과도를 낮추는데 영향을 준 것이라 판단된다.

제 4 장 결론

MgAl_2O_4 (MAS)내에 다양한 알칼리 토금속 소결조제를 첨가하는 실험을 진행하며 MAS의 치밀화거동을 알아보았다. 본 실험을 통해 알칼리토금속류의 산화물 혹은 탄산염을 MAS의 소결조제로 사용할 경우 0.5mol%가 가장 효과적인 것으로 나타났으며 각각의 소결거동을 개략적인 모형으로 그림 33에 나타내었다. 순수한 MAS의 경우 그림 33 (a)에서 보는 바와 같이 온도가 올라갈수록 결정립크기가 점차적으로 커졌으며 결정립크기는 상대적으로 고온의 것으로 나타났다. MAS에 알칼리 토금속 산화물을 첨가한 경우 그림 33 (b)에서 보는 바와 같이 소결이 진행되는 도중 특정한 온도에서 일어나는 MAS와 MO (M:Ca, Sr)의 공정반응으로 인해 비정상입성장을 만들었으며 국부적으로 발생한 액상이 빠른 치밀화거동을 가능케하여 단시간내에 높은 상대밀도를 얻을 수 있었다. 마지막으로 MAS에 알칼리 토금속 탄산염을 첨가한 경우 그림 33 (c)에서 보는 바와 같이 소결이 진행되기 전 탄산염의 열분해가 우선적으로 일어나 고온에서 산화물을 만드는 것을 알 수 있었다. 결국 산화물을 소결조제로 사용하였을 경우에 비해 조금 더 높은 온도에서 MAS와 MO의 공정반응이 일어나게 되고 액상의 유동성은 고온에서 더 좋기 때문에 MO를 소결조제로 사용하였을 경우보다 MCO_3 를 소결조제로 사용하였을 경우 더욱 높은 상대밀도를 얻을 수 있을 것이라 예상되었다. 마지막으로 투과도의 경우 HIP과정을 거치고난 뒤 크게 Ca 소결조제, Sr 소결조제로 특징을 구분지을 수 있었다. 본 실험에서는 Ca를 사용하였을 경우 가시광선에서 상대적으로 낮은 투과도를 보였으나 Sr을 소결조제로 사용한 경우 상대적으로 높은 투과도를 보이는 것을 알 수 있었다. 단편적인 이유로는 Sr을 첨가한 경우에 비해 Ca를 첨가하였을 때의 비정상결정립과 주변 결정립과의 크기차이가 현저하게 나타나 투과도 저하에 큰 영향을 끼쳤을 거라 판단된다. 하지만 자세한 원인을 밝히려면 추가적인 실험과 깊은 고찰이 더 필요할 것으로 보인다.

Material	Strength (MPa)	Knoop hardness (Kg/mm ²)	Modulus (GPa)	Density (g/ml)	Melting point (K)
AlON	300	1950	323	3.68	2425
Sapphire	700	1500-2200	345-386	3.98	2300
Yttria	150	720	174	5.03	2430
Spinel	100-200	1400	273	3.58	2400
YAG	200-250	1215	300	4.55	1950
ZrO ₂	210	1100	180-200	6.52	2128

[표 1] Physical properties of ceramic materials

Lattice Parameter *Ref 8.082 (Å)	
Pure	8.0783 (-0.05%)
CaO	8.0847 (+0.03%)
SrO	8.0783 (-0.05%)

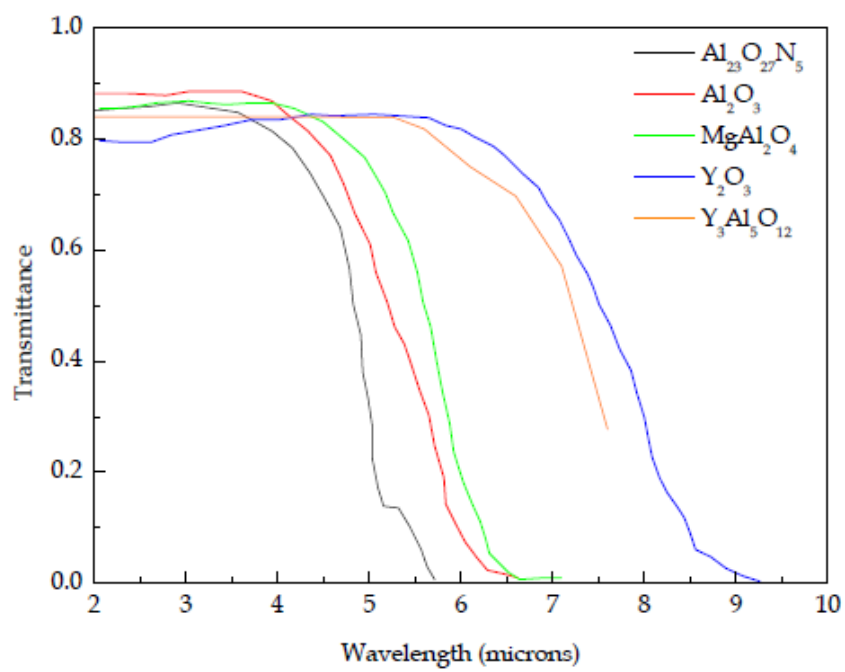
[표 2] Calculated lattice parameter of sintered MAS from XRD results using scherrer equation

Cation-Anion radius ratio	
Mg	0.682
Al	0.539
Ca	0.904
Sr	1.047

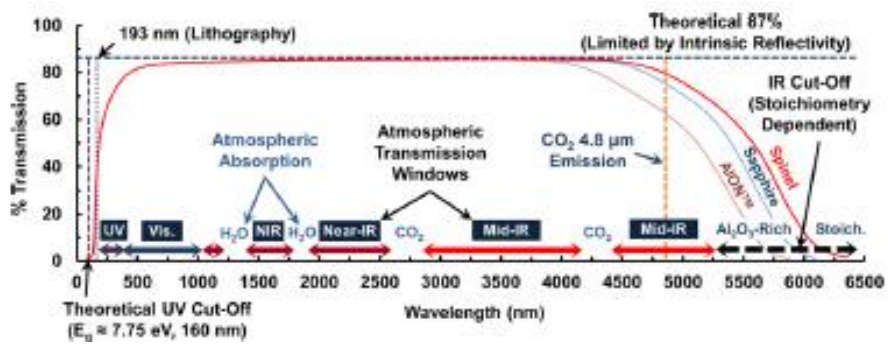
[표 3] Calculated radius ratio between cation-anion

	Concentration (mg/Kg)	
	Ca	Sr
CaO	452.89	7.97
CaCO ₃	384.61	11.37
SrO	6.34	709.77
SrCO ₃	5.57	556.83

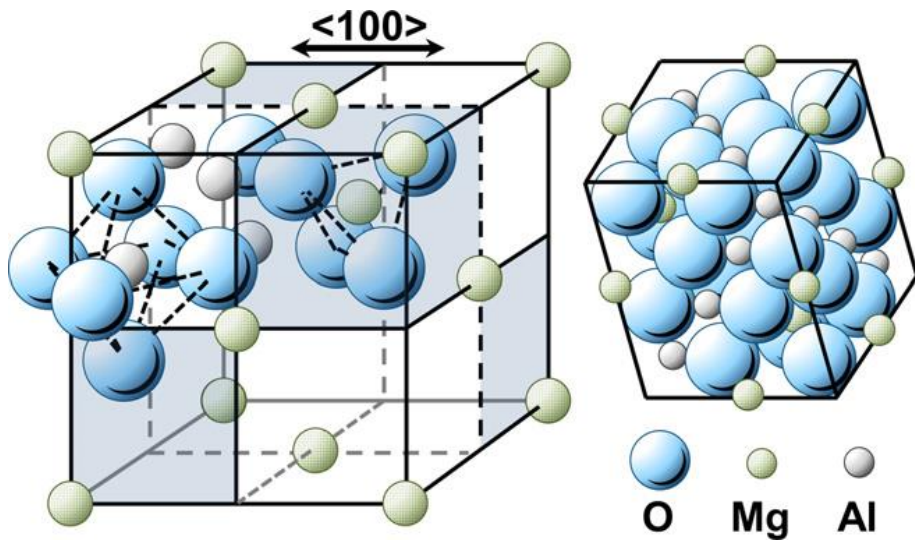
[표 4] ICP results for the MAS with addition of different sintering additives



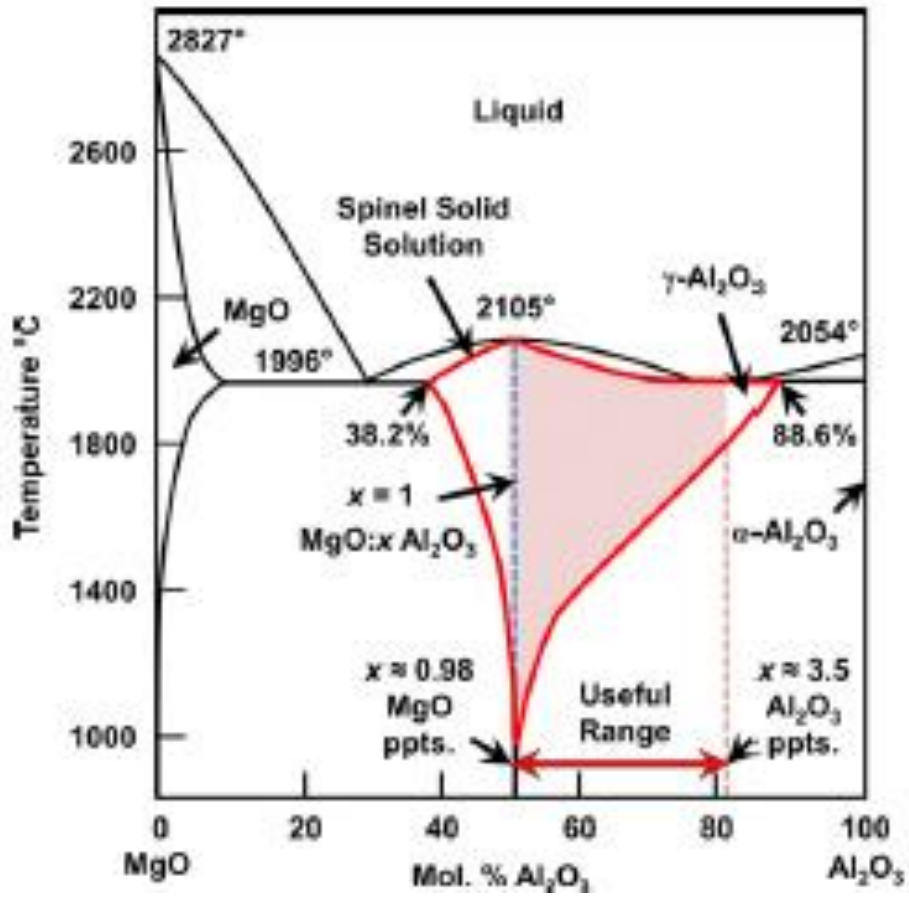
[그림 1] Transmittance spectra of ceramic materials



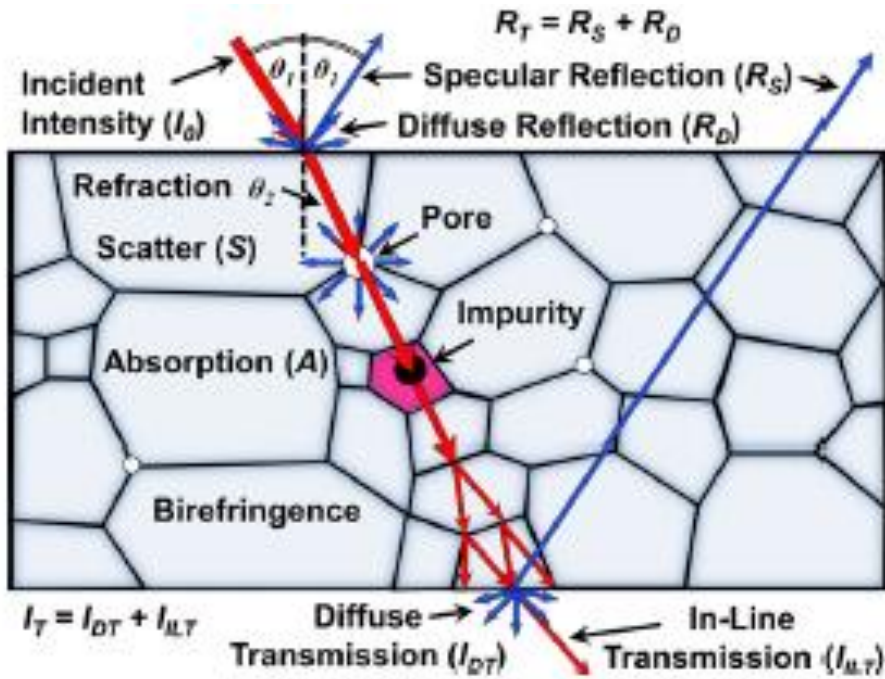
[그림 2] Typical transmission spectrum for transparent polycrystalline spinel



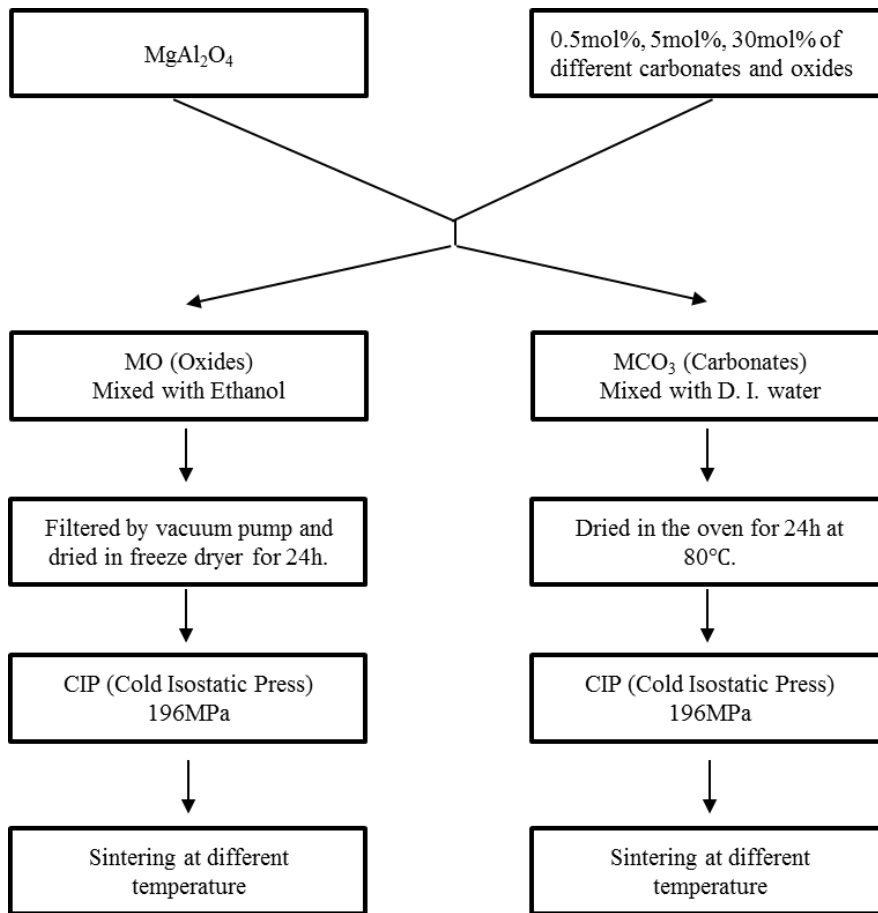
[그림 3] Unit cell of spinel depicting symmetry of octahedral and tetrahedral interstices and perspective of the close-packed structure



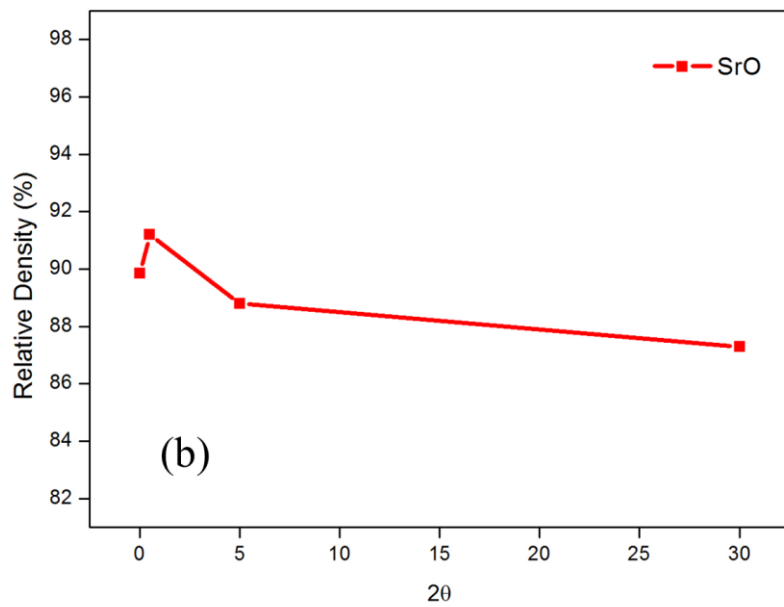
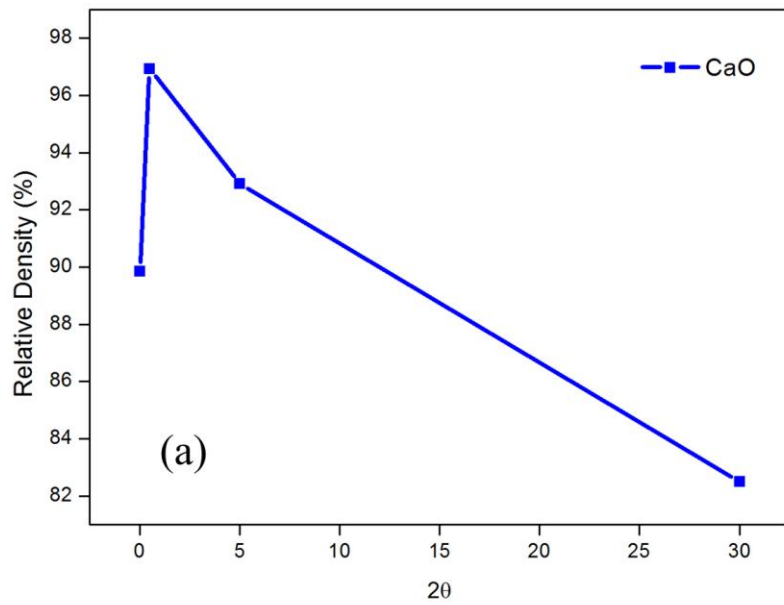
[그림 4] Phase diagram of MgO-Al₂O₃



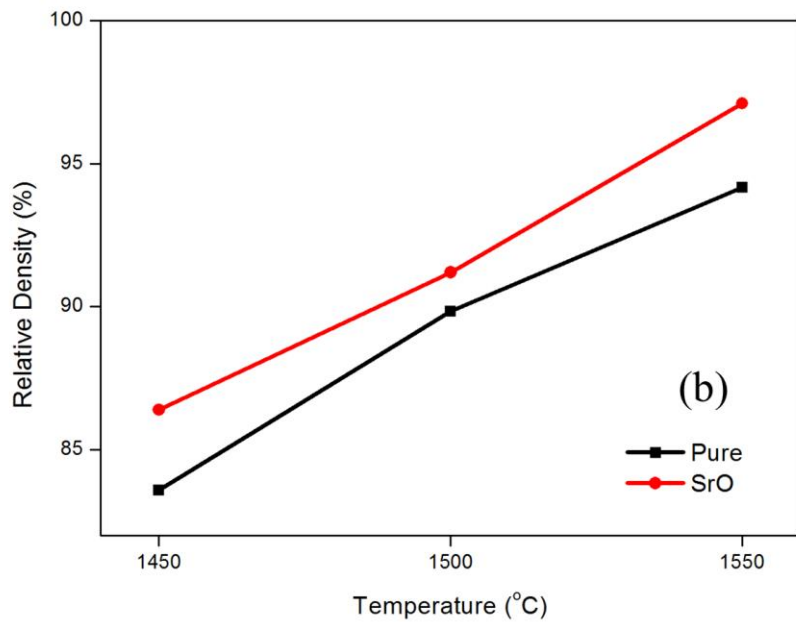
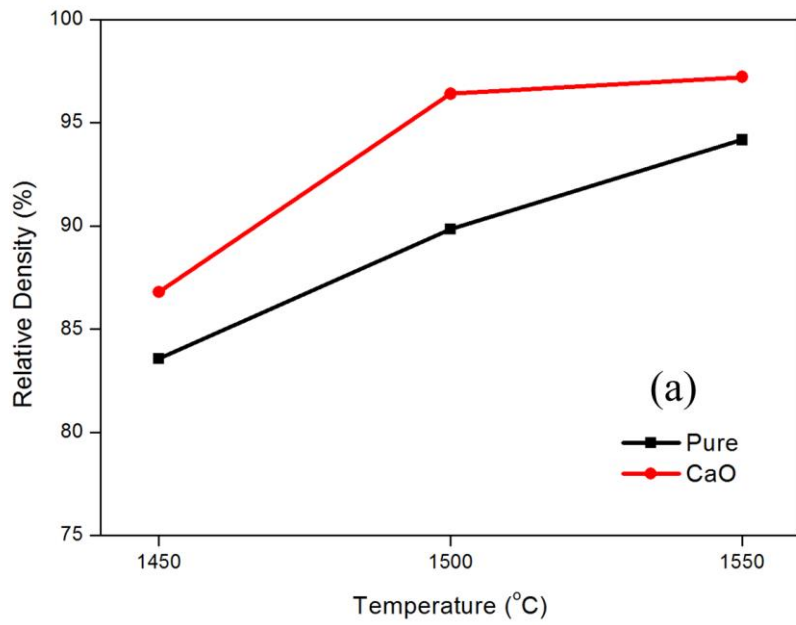
[그림 5] Light transmission through a polycrystalline spinel compact



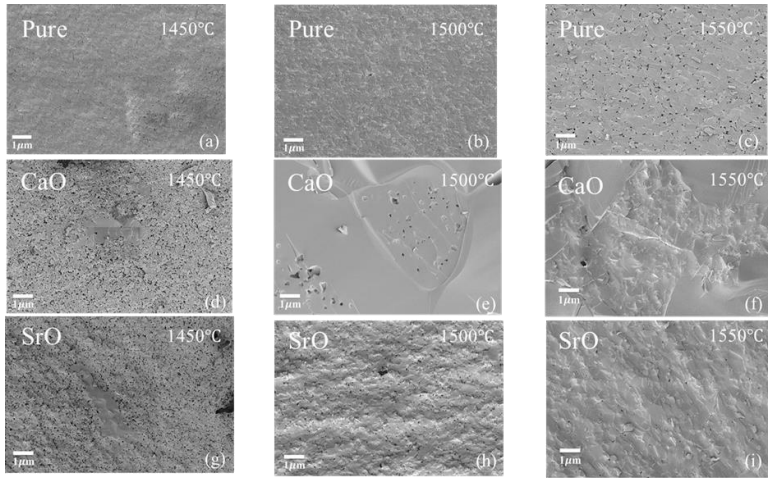
[그림 6] Experimental procedure of MAS with addition of sintering additives.



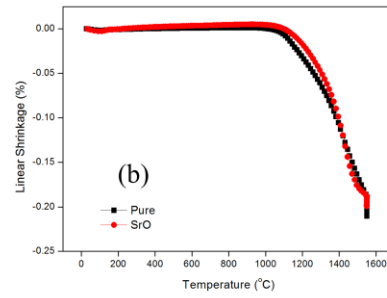
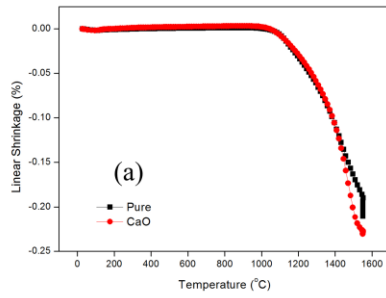
[그림 7] Density of MAS with different concentration of sintering additives at 1500℃ for 1h (a) CaO (b) SrO



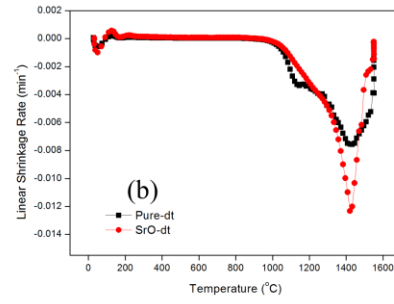
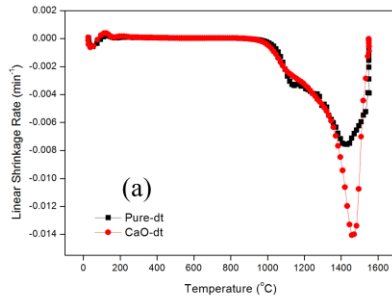
[그림 8] Density of MAS with 0.5mol% addition of oxide additives at different temperature for 1h (a) CaO, (b) SrO



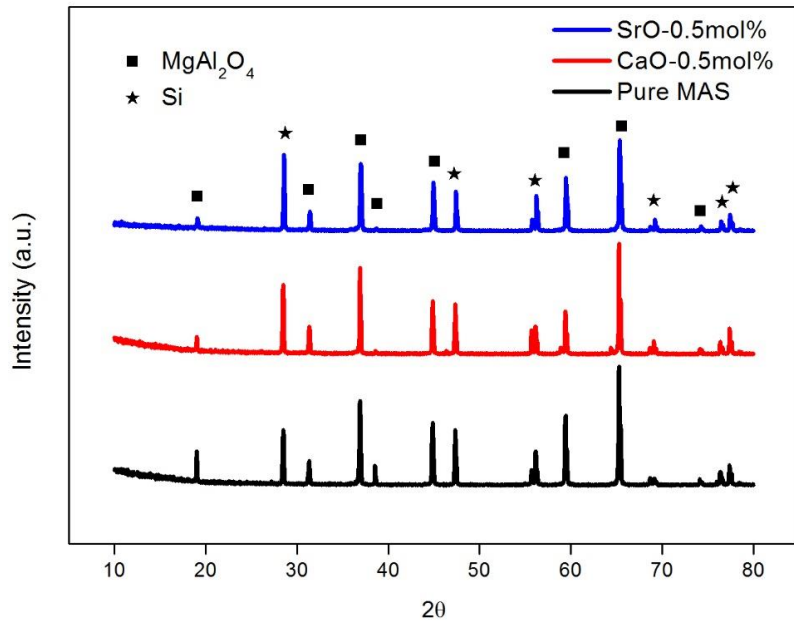
[그림 9] FE-SEM images of MAS with addition of 0.5mol% addition of oxide additives from 1450℃ to 1550℃ by 50℃



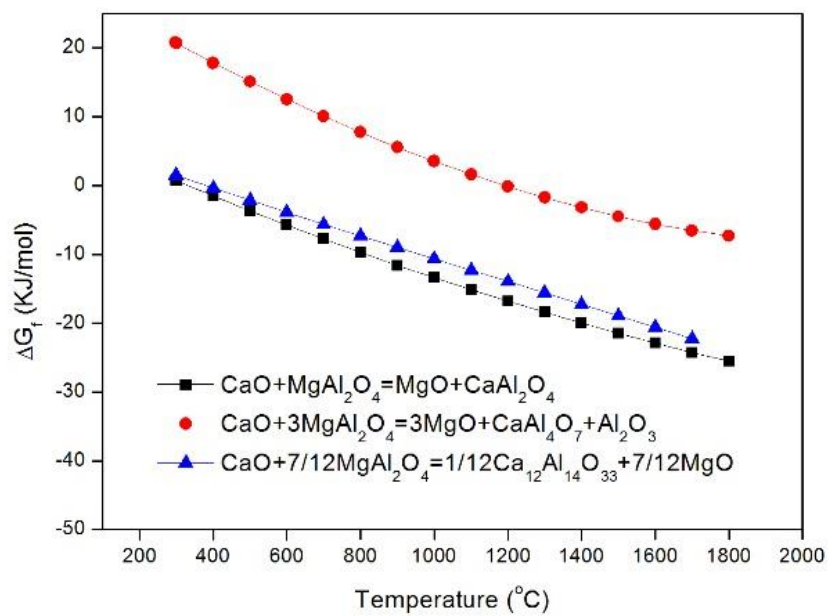
[그림 10] Linear shrinkage of Pure MAS and MAS with 0.5mol% addition of oxide additives (a) Ca, (b) Sr



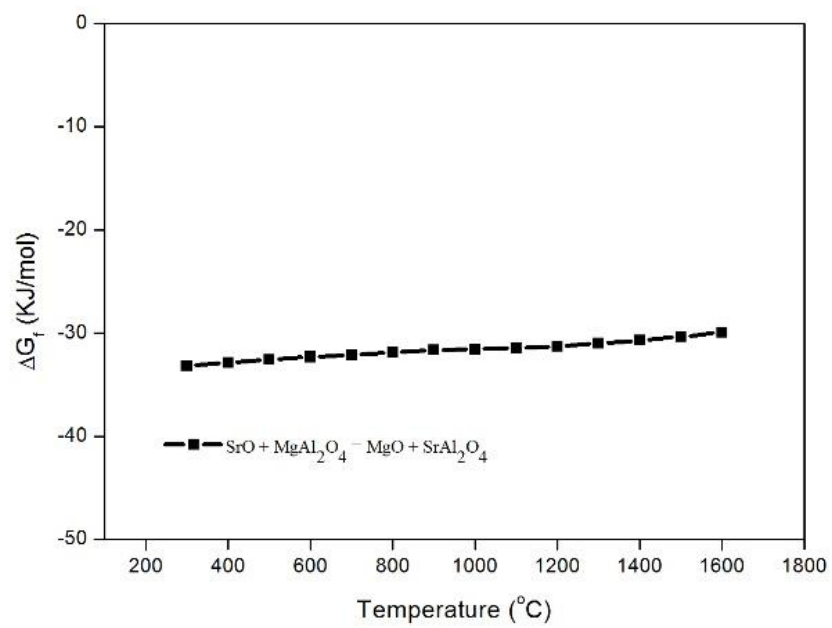
[그림 11] Linear shrinkage rate of pure MAS and MAS with 0.5mol% addition of oxide additives (a) Ca, (b) Sr



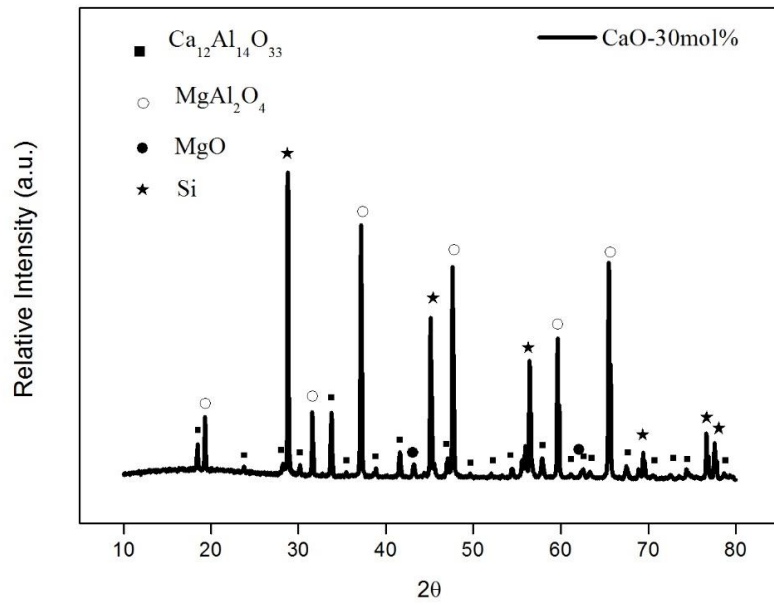
[그림 12] XRD patterns of MAS with 0.5mol% addition of oxide additives sintered at 1550°C for 1h



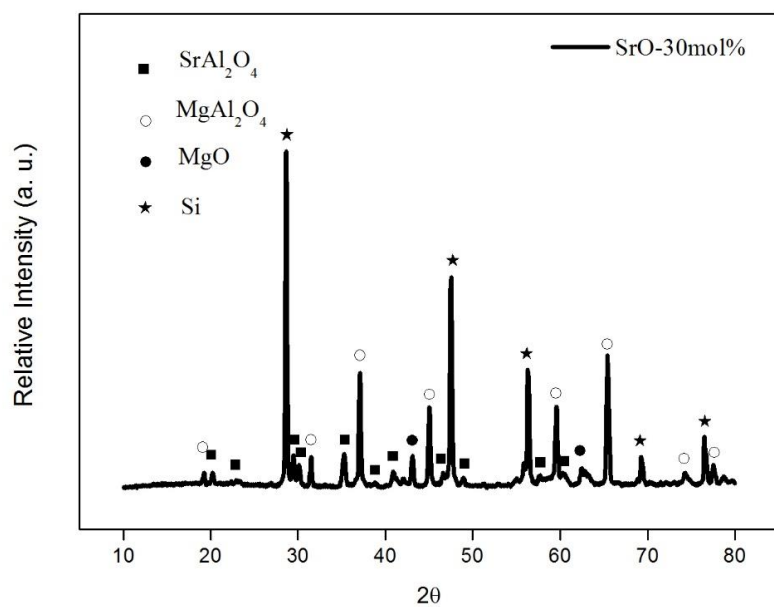
[그림 13] Gibbs formation energy of calcium aluminates



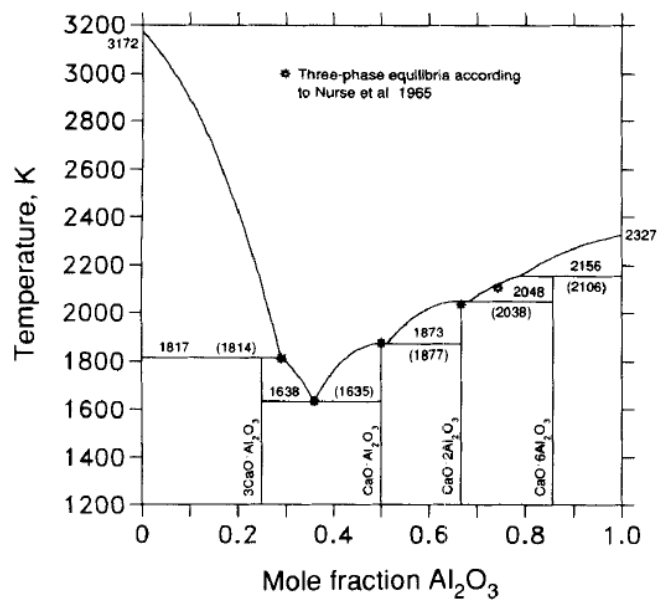
[그림 14] Gibbs formation energy of strontium aluminate



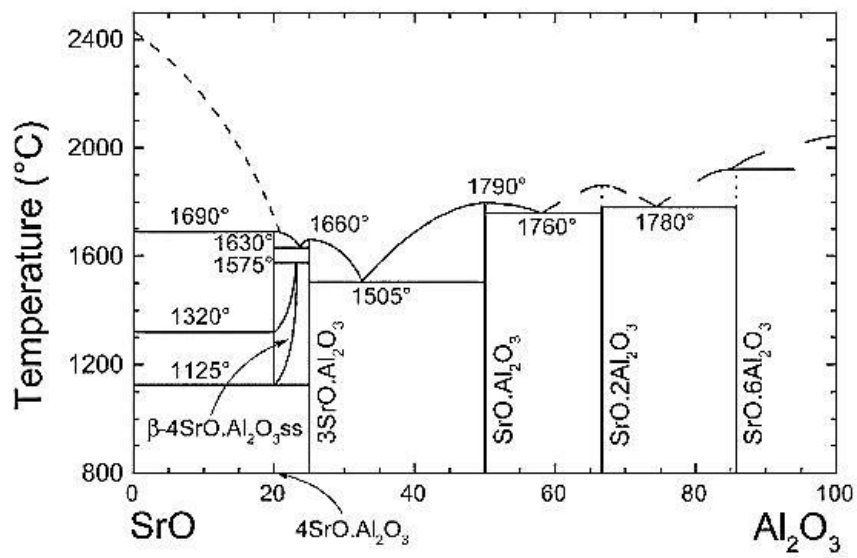
[그림 15] XRD patterns of MAS with 30mol% addition of CaO sintered at 1550°C for 1h



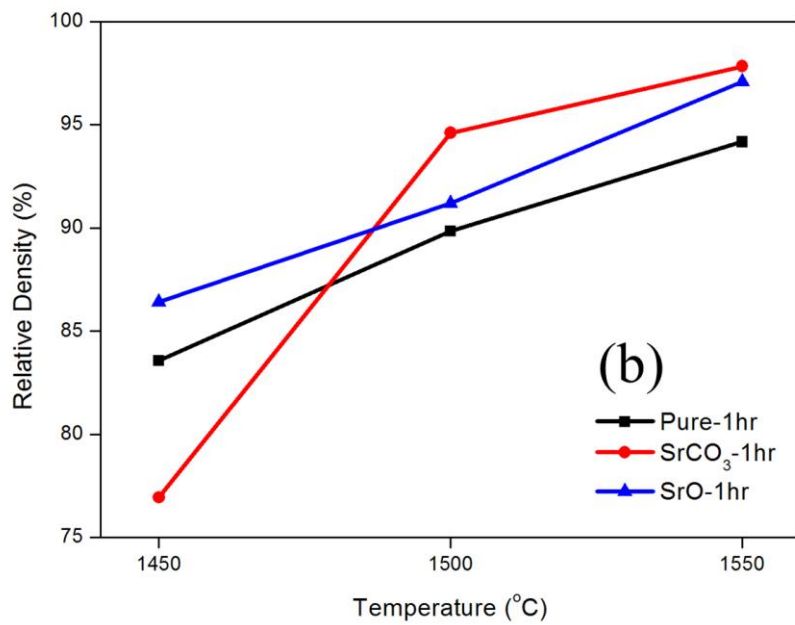
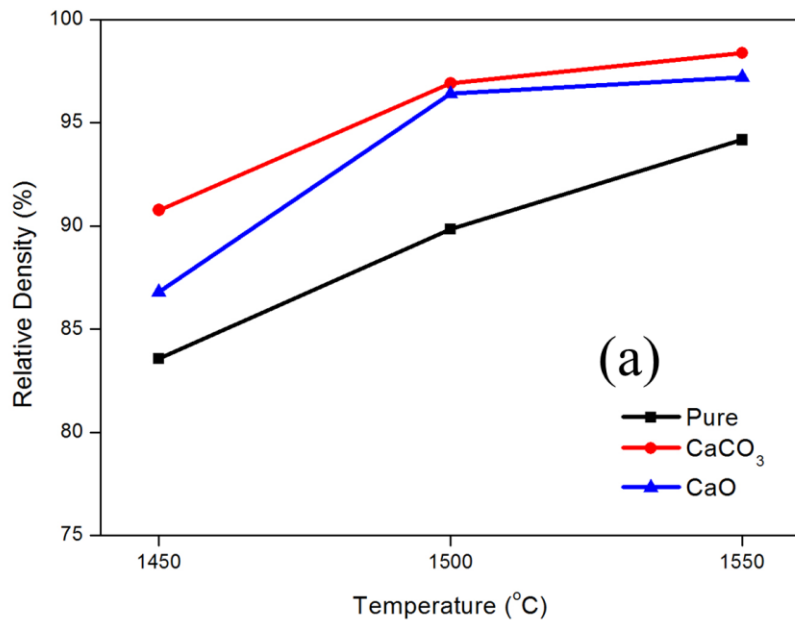
[그림 16] XRD patterns of MAS with 30mol% addition of SrO sintered at 1550℃ for 1h



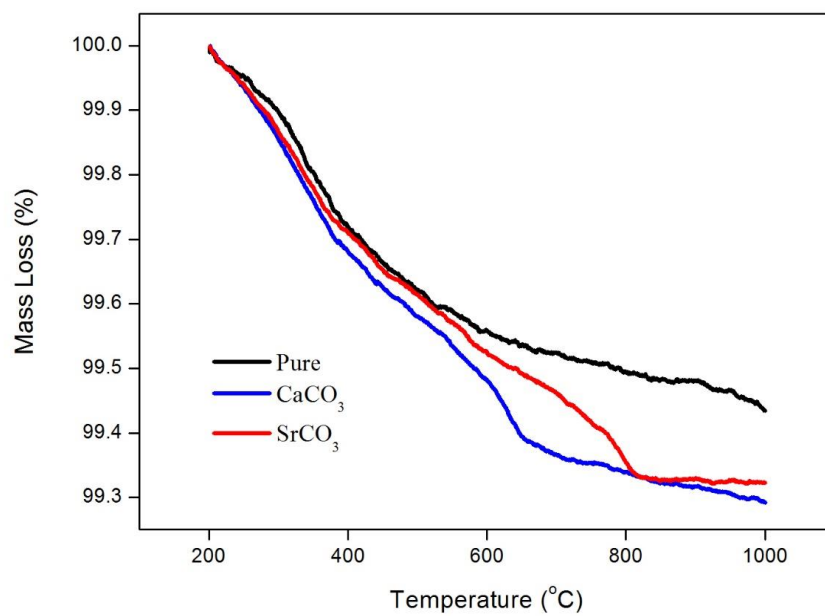
[그림 17] Phase diagram of CaO-Al₂O₃



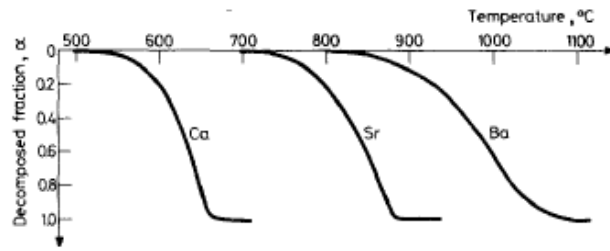
[그림 18] Phase diagram of SrO-Al₂O₃



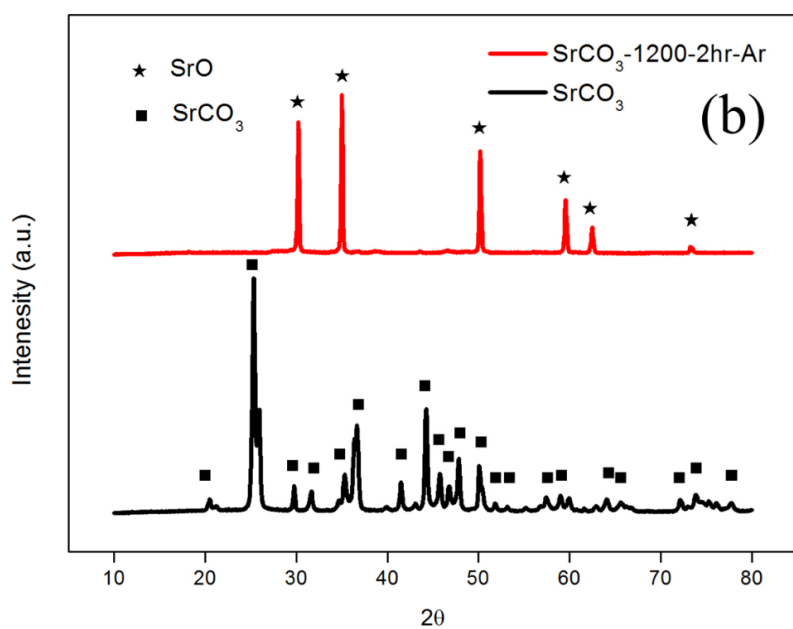
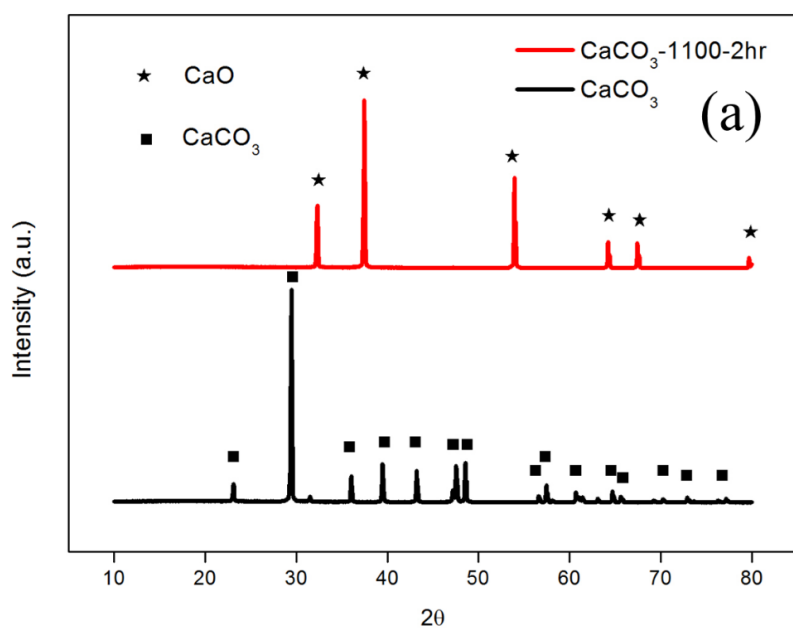
[그림 19] Density of MAS with 0.5mol% addition of diverse sintering additives at different temperature for 1h. (a) Ca, (b) Sr



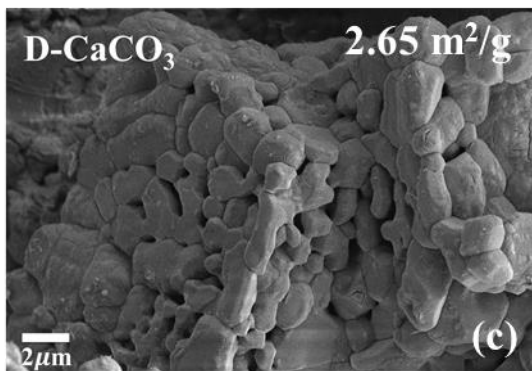
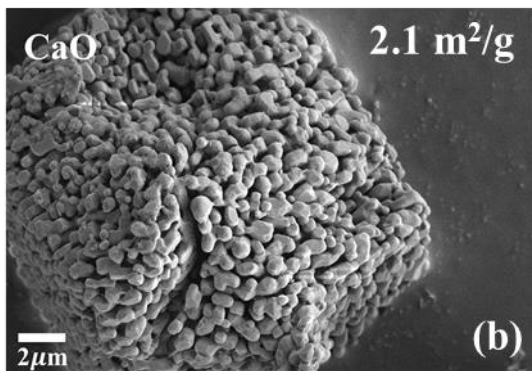
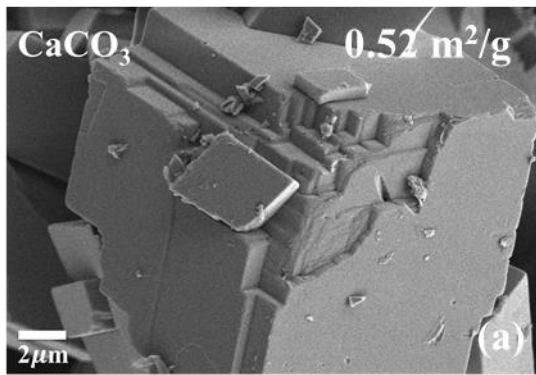
[그림 20] TGA results for MAS powder with carbonate additives



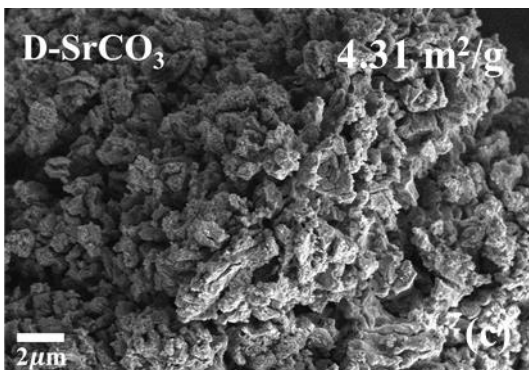
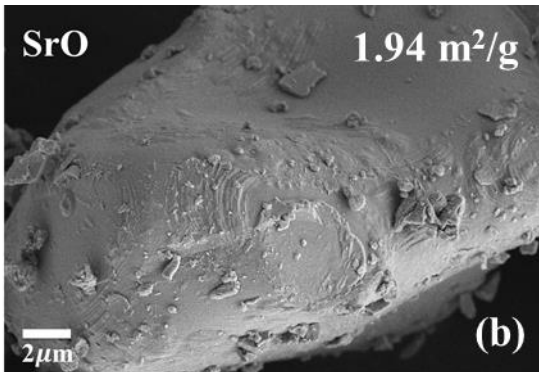
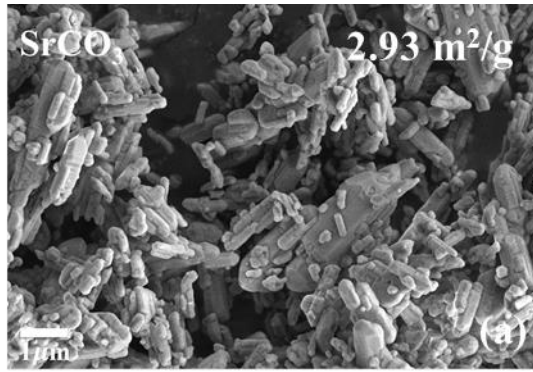
[그림 21] Typical TG traces for the dynamic decompositions of CaCO_3 , SrCO_3 and BaCO_3 to their oxides



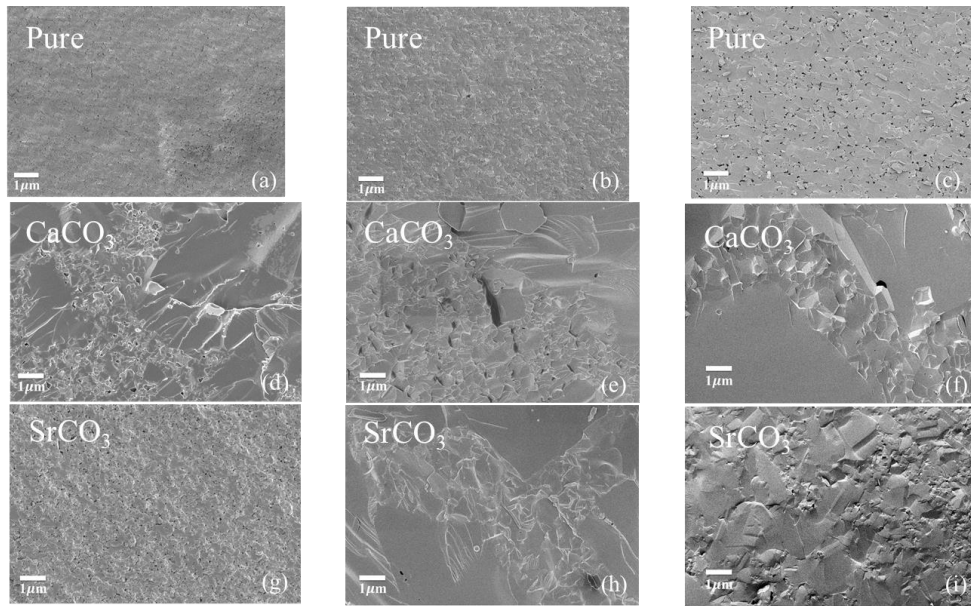
[그림 22] XRD patterns of alkaline earth metal carbonates after heat treatment (a) Ca, (b) Sr



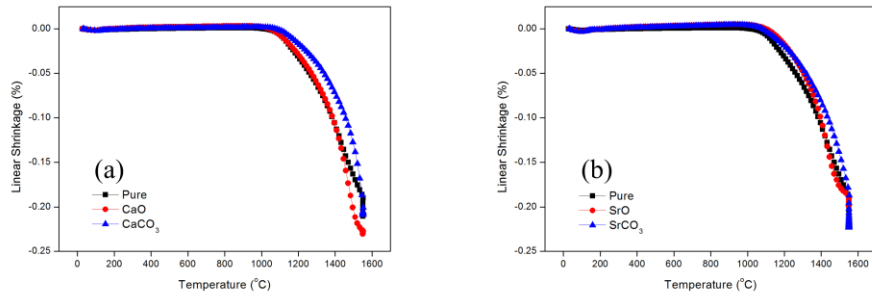
[그림 23] FE-SEM images of (a) CaCO_3 , (b) CaO and (c) D-CaCO_3



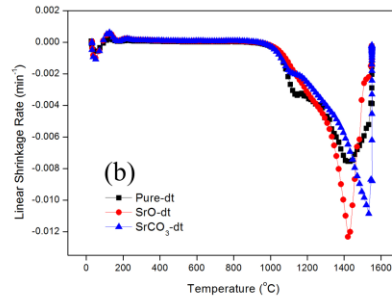
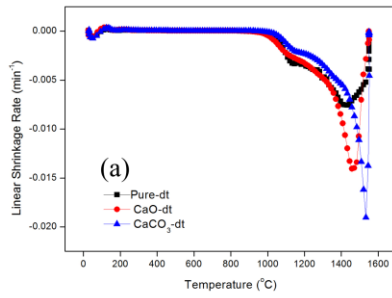
[그림 24] FE-SEM images of (a) SrCO₃, (b) SrO, (c) D-SrCO₃



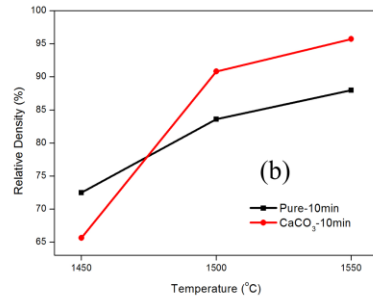
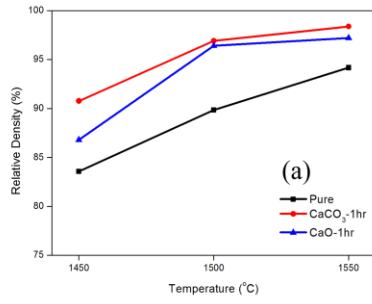
[그림 25] FE-SEM images of MAS with 0.5mol% addition of carbonate additives from 1450℃ to 1550℃ by 50℃



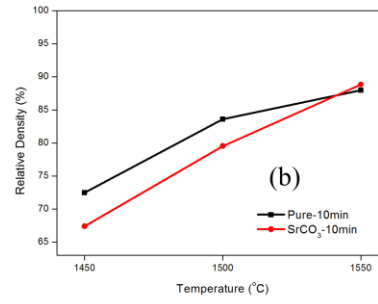
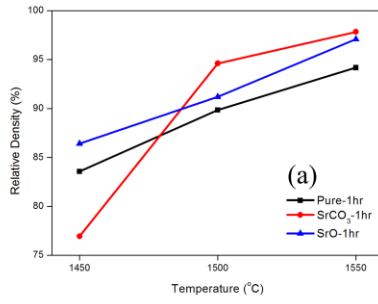
[그림 26] Lineaer shrinkage of pure MAS and MAS with 0.5mol% addition of oxide and carbonate additives (a) Ca, (b) Sr



[그림 27] Linear shrinkage rate of pure MAS and MAS with 0.5mol% addition of oxide and carbonate additives (a) Ca, (b) Sr



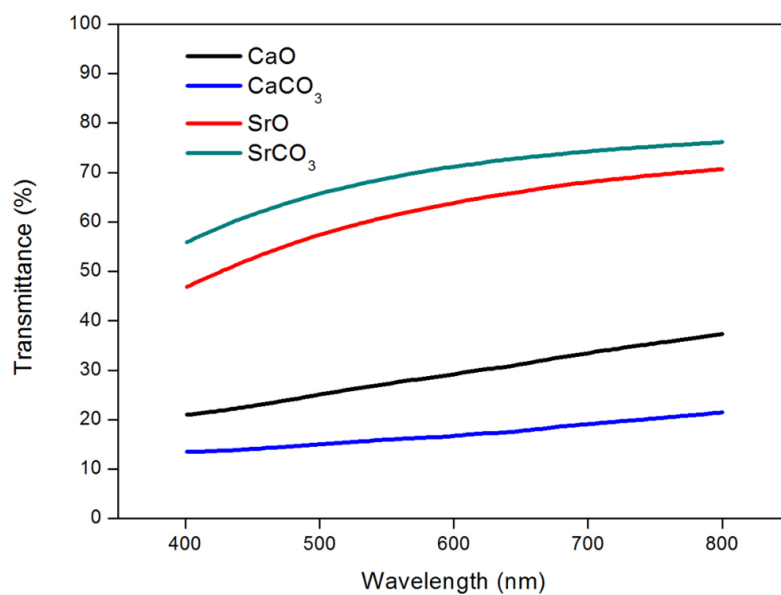
[그림 28] Density of Ca additives with different holding time (a) 1h, (b) 10min



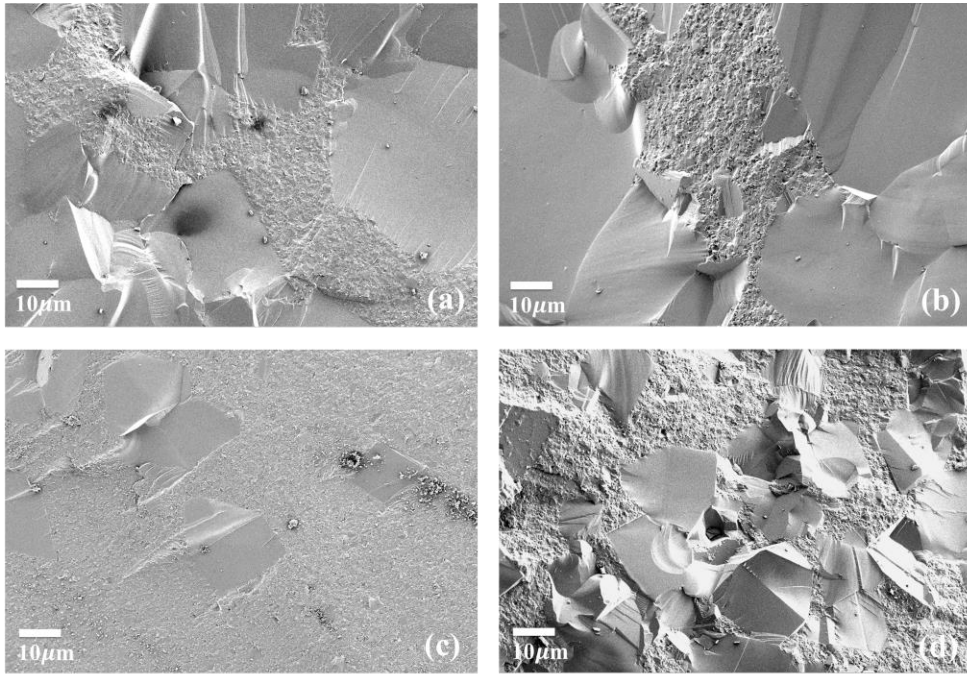
[그림 29] Density of Sr additives with different holding time (a) 1h, (b) 10min



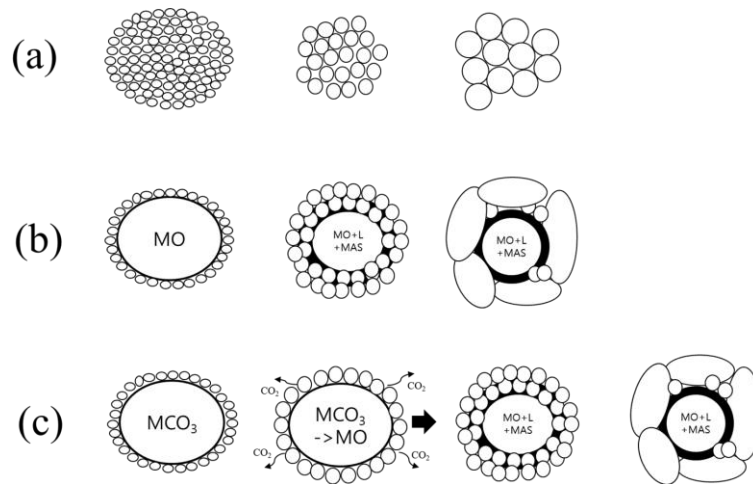
[그림 30] Optical images of sintered MAS with different additives after HIP
 (a) CaO , (b) CaCO_3 , (c) SrO , (d) SrCO_3



[그림 31] Transmittance of MAS with 0.5mol% addition of different sintering additives.



[그림 32] FE-SEM images of MAS with 0.5mol% addition of different sintering additives after HIP (a) CaO, (b) CaCO₃, (c) SrO, (d) SrCO₃



[그림 33] Schematic of densification behavior of (a) pure MAS, (b) MAS with oxide additives, (c) MAS with carbonate additives

참고 문헌

1. 박영조, et al., *다결정 투명 이트리아의 소결과 응용*. 세라미스트, 2014. **17**(4): p. 5-14.
2. 김하늘, et al., *투광성 $MgAl_2O_4$ 의 제조 공정 및 응용 분야*. 세라미스트, 2014. **17**(4): p. 15-29.
3. Kong, L.B., et al., *Transparent Ceramic Materials*, in *Transparent Ceramics*. 2015, Springer. p. 29-91.
4. Suárez, M., et al., *Sintering to transparency of polycrystalline ceramic materials*, in *Sintering of Ceramics-New Emerging Techniques*. 2012, InTech.
5. Rubat du Merac, M., et al., *Fifty Years of Research and Development Coming to Fruition; Unraveling the Complex Interactions during Processing of Transparent Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) Spinel*. Journal of the American Ceramic Society, 2013. **96**(11): p. 3341-3365.
6. Maca, K., M. Trunec, and R. Chmelik, *Processing and properties of fine-grained transparent $MgAl_2O_4$ ceramics*. Ceramics Silikaty, 2007. **51**(2): p. 94.
7. Rozenburg, K., et al., *Sintering kinetics of a $MgAl_2O_4$ spinel doped with LiF*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. **91**(2): p. 444-450.
8. Meir, S., et al., *Synthesis and densification of transparent magnesium aluminate spinel by SPS processing*. Journal of the American Ceramic Society, 2009. **92**(2): p. 358-364.
9. Patterson, M.C., D.W. ROY, and G. GILDE, *An investigation of the transmission properties and ballistic performance of hot pressed spinel*. Ceramic transactions, 2002. **134**: p. 595-608.
10. Bratton, R., *Translucent sintered $MgAl_2O_4$* . Journal of the American Ceramic Society, 1974. **57**(7): p. 283-286.
11. 津久間孝次, *Transparent $MgAl_2O_4$ spinel ceramics produced by HIP post-sintering*. Journal of the Ceramic Society of Japan (日本セラミックス協会学術論文誌), 2006. **114**(1334): p. 802-806.
12. Izhevskiy, V., et al., *Liquid phase sintered SiC. Processing and transformation controlled microstructure tailoring*. Materials research, 2000. **3**(4): p. 131-138.
13. Hong, S.H. and D.Y. Kim, *Effect of liquid content on the abnormal grain growth of alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(7): p. 1597-1600.
14. Hallstedl, B., *Assessment of the CaO- Al_2O_3 System*. Journal of the American ceramic society, 1990. **73**(1): p. 15-23.
15. Ptacek, P., *Strontium Aluminate-Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Applications*. 2014.
16. Koga, N. and H. Tanaka, *Kinetics of thermal decomposition of MCO_3 to MO ($M = Ca, Sr$ and Ba)*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1988. **34**(1): p. 177-188.

Abstract

Densification behavior of MgAl_2O_4 with small addition of alkaline earth metal carbonates as a new sintering aid

Younghwan LEE

Materials Science Engineering

The Graduate School

Seoul National University

The densification behavior of MgAl_2O_4 (MAS) with 0.5mol% addition of different alkaline earth metal oxides and carbonates were examined as a new sintering aid. During the sintering process, MCO_3 (MCO_3 , $\text{M}=\text{Ca}$, Sr) decomposed to alkaline earth metal oxide (MO , $\text{M}=\text{Ca}$, Sr) and released CO_2 gas. However, above 1500 °C, MAS with carbonate additives showed abnormal grain growth and higher density compared to pure MAS and MAS with oxide additives. This enhanced property was achieved through formation of local liquid phase from the eutectic reaction between MO and Al_2O_3 . MAS with Sr additives after HIP showed better transmittance compared to MAS with Ca additives. This is because MAS with Ca additives showed significant abnormal grain growth compared to that with Sr additives.

Keywords : Transparent Ceramic, MgAl_2O_4 , Sintering Aid, Liquid Phase Sintering, Abnormal Grain Growth, Densification

Student Number : 2015–20853

